

Cu-Cu 접착부의 고온고습 내구성에 미치는 경화제 및 촉매제의 영향

민경은 · 김해연 · 방정환 · 김종훈 · 김준기[†]

한국생산기술연구원 용접접합기술센터/마이크로조이닝센터

Effects of Hardeners and Catalysts on the Reliability of Copper to Copper Adhesive Joint

Kyung-Eun Min, Hae-Yeon Kim, Jung-Hwan Bang, Jong-Hoon Kim and Jun-Ki Kim[†]

Advanced Welding & Joining Technology Center, KITECH, Incheon, Korea

(2011년 3월 15일 접수 : 2011년 4월 13일 최종수정 : 2011년 4월 15일 채택)

Abstract As the performance of microelectronic devices is improved, the use of copper as a heat dissipation member is increasing due to its good thermal conductivity. The high thermal conductivity of copper, however, leads to difficulties in the joining process. Satisfactory bonding with copper is known to be difficult, especially if high shear and peel strengths are desired. The primary reason is that a copper oxide layer develops rapidly and is weakly attached to the base metal under typical conditions. Thus, when a clean copper substrate is bonded, the initial strength of the joint is high, but upon environmental exposure, an oxide layer may develop, which will reduce the durability of the joint. In this study, an epoxy adhesive formulation was investigated to improve the strength and reliability of a copper to copper joint. Epoxy hardeners such as anhydride, dihydrazide, and dicyandiamide and catalysts such as triphenylphosphine and imidazole were added to an epoxy resin mixture of DGEBA and DGEBF. Differential scanning calorimetry (DSC) analyses revealed that the curing temperatures were dependent on the type of hardener rather than on the catalyst, and higher heat of curing resulted in a higher T_g. The reliability of the copper joint against a high temperature and high humidity environment was found to be the lowest in the case of dihydrazide addition. This is attributed to its high water permeability, which led to the formation of a weak boundary layer of copper oxide. It was also found that dicyandiamide provided the highest initial joint strength and reliability while anhydride yielded intermediate performance between dicyandiamide and dihydrazide.

Key words adhesive, copper joining, epoxy, hardener, catalyst.

1. 서 론

접착제가 사용되기 시작한 것은 인류의 역사와 시간을 같이 하고 있지만 접착제에 대하여 적극적으로 관심을 갖게 된 것은 항공기나 차량 등의 중요 부품에 사용되기 시작하면서이다.¹⁾ 대형건축물이나 항공기, 차량 등에 사용되고 있는 구조용 접착제는 장기간 파괴되지 않으면서 최대 파괴하중에 가까운 하중에 대하여 신뢰성을 보증하는 접착제로 정의될 수 있다.²⁾

현재 구조용 접착제는 항공기, 자동차 분야에 많이 사용되고 있으며 특히 자동차 조립공정, 전기, 전자, 기계 등의 조립공정에서 기존의 용접방식을 대체하거나 용접이 불가능한 부분에 많이 사용되고 있다. 구조용 접착제의 특징으로는 금속, 세라믹, 플라스틱 등 다양한 재료에 대한

우수한 접단강도, 박리강도, 내충격성 등과 이종재료간의 우수한 접착성능을 들 수 있다.³⁾

한편 전자패키징 기술은 패키지의 초소형화, 고성능화를 위해 방열성이 뛰어난 재료를 필요로 하고 있다. 이에 따라 최근 열전도도가 우수한 Cu의 사용이 증가하고 있는 추세이다.⁴⁾ 일반적으로 Cu 접합에는 용접공법이 널리 사용되고 있지만, 우수한 열전도도에 따른 과도한 입열량으로 인해 열변형, 용접균열 등의 문제가 발생하고 있다. Cu 접합에 구조용 접착제의 적용은 이러한 용접공법의 문제를 해결할 수 있을 것으로 기대되고 있다.⁵⁾

구조용 접착제를 이용한 Cu 접합은 그 필요성에도 불구하고 적용이 늦어지고 있는데 이는 Cu의 표면에 생성되는 Cu 산화물과 모재와의 결합력이 약하기 때문에 접착시 취약계면층을 형성하여 Cu에 대한 접착강도의 확보가 어렵기 때문으로 알려져 있다. 이러한 Cu의 낮은 접착력을 향상시키기 위해 black oxide 공법 등과 같은 표면처리 방법이 사용되고 있다.⁶⁾

[†]Corresponding author
E-Mail : jkim@kitech.re.kr (J. -K. Kim)

본 연구에서는 구조용 접착제로 널리 사용되고 있는 에폭시 접착제를 Cu-Cu 접착에 적용함에 있어서 접착제 포물레이션을 통해 접착강도 및 고온고습 환경에 대한 Cu 접합부의 장시간 신뢰성을 향상시키기 위해 다양한 경화제와 촉매제들의 첨가 효과를 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 에폭시 포물레이션

본 연구에서 에폭시 레진은 비스페놀-A형이면서 에폭시 당량이 170~175 g/eq이고 상온에서 점도가 3000~5000 cps인 국도화학의 KDS-8128과 비스페놀-F형이면서 에폭시 당량이 166~177 g/eq이고 상온에서 점도가 2500~4500 cps인 HEXION의 EPIKOTE 862를 사용하였다.

실험에 사용된 경화제 및 경화촉매제들의 종류와 화학적 특성을 Table 1에 나타내었다. 산무수물, dihydrazide, DICY 등과 이미다졸, TPP 등은 에폭시 접착제에 있어서 유용한 가사시간을 가지면서 널리 사용되고 있는 경화제 및 촉매제이다.

산무수물 경화제로는 분자량이 168.2 g/mol이고 상온에서 저점도 액체인 MHHPA를 사용하였으며, 에폭시 레진과 반응기 당량비로 1:0.8이 되도록 첨가하였다. Dihydrazide 경화제로는 분자량이 174.2 g/mol이며 상온에서 고상 분말형상인 ADH를 사용하였으며, 에폭시 레진과의 반응기 당량비를 1:1로 첨가하였다. 상온에서 고상 분말인 DICY의 경

우 분자량이 84.1 g/mol이며, 에폭시 무게 대비 10phr을 첨가하였다.

경화제와 경화촉매제의 조합을 달리하여 제조한 접착제 샘플의 주요 성분의 배합비를 Table 2에 나타내었다. MHHPA, ADH, DICY 경화제에 대하여 TPP는 각각 3.6phr, 2.5phr, 2.2phr을 첨가하였으며, 2MZ-A의 경우에는 각각 9.0phr, 6.2phr, 5.5phr을 첨가하였다. 이들 촉매제의 첨가량은 경화온도와 Tg에 대한 조사를 통해 최적화된 값으로 이전 연구에서 보고되었다.⁷⁾

제조된 접착제 샘플에 대한 열분석은 TA Instruments의 Q-100 모델을 사용하여 수행하였다. 경화온도를 조사하기 위한 dynamic DSC (Differential Scanning Calorimetry)는 40~250°C 범위에 대해 10°C/min의 승온속도로 수행하였다. 경화시작온도는 DSC 곡선에서 최대 피크의 10% 발열량에 해당되는 온도로서 측정하였다. 상변화시의 열용량의 변화를 통해 Tg를 측정하기 위한 modulated DSC는 5°C/min의 승온속도로 40~200°C 온도범위에 대해 수행하였다.

2.2 시험편 및 평가

에폭시 접착제의 접착강도는 ASTM D 1002 규격의 단일겹치기 전단시험(single-lab shear test)을 통해 평가하였다. 피착재는 25.4 mm × 100 mm × 1.2 mmt의 #1020 무산소동을 사용하였으며, 겹치기 면적 25.4 mm × 10 mm에 대해 접착제를 도포한 다음 클립으로 고정하고 150°C에서

Table 1. Chemical properties of epoxy hardeners and catalysts.





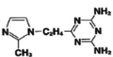
	Chemical name	Abbreviation	Chemical structure	Molar mass (g/mol)	Melting point (°C)
Hardener	Methylhexahydrophthalic anhydride	MHHPA		168.2	-
	Adipic dihydrazide	ADH		174.2	180~182
	Dicyandiamide	DICY		84.1	208
Catalyst	Triphenylphosphine	TPP		262.3	208
	2,4-diamino-6-[2'-methylimidazolyl-(1')]-ethyl-s-triazine	2MZ-A		219.3	248~258

Table 2. Formulations of epoxy adhesives (unit: phr).

Ingredient		(1) MT	(2) AT	(3) DT	(4) MZ	(5) AZ	(6) DZ
Resin	KDS-8128	50	50	50	50	50	50
	EPON 862	50	50	50	50	50	50
Hardener	MHHPA	80			80		
	ADH		23			23	
	DICY			10			10
Catalyst	TPP	3.6	2.5	2.2			
	2MZ-A				9.0	6.2	5.5

30분간 경화시켰다. 접착제층의 두께는 직경 200 μm의 글래스비드를 이용하여 일정하게 유지하였다.

전단강도 측정을 위한 인장시험은 동일시마즈의 AG-300KNX 모델을 이용하여 크로스헤드 속도 1.3 mm/min의 조건으로 시험을 수행하였다. 시험 후 접착파면에 대해서는 광학현미경과 SEM 및 EDS로 관찰하였다.

고온고습 환경에 대하여 경화제 및 촉매제에 따른 접착제의 내구성을 비교 평가하기 위해 TRIO-TECH International의 HAST (Highly Accelerated Stress Test)를 사용하여 121°C, 100%R.H.의 조건에서 48시간, 96시간, 192시간, 384시간동안 노출시킨 다음 전단강도 시험 및 파면 관찰을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 접착제 특성

경화제 및 촉매제 첨가에 따른 에폭시 접착제의 특성은 경화 전 물성, 경화거동, 경화 후 물성으로 나누어 볼 수 있다. 대표적인 경화 전 물성으로는 가사시간과 점도를 들 수 있다. 가사시간의 경우 잠재성 경화제 및 촉매제를 사용함에 따라 1개월 이상이었으며, 점도의 경우 5000~15000 cps 정도로 큰 차이가 없었다.

DSC 분석을 통하여 접착제의 경화조건에 대한 기본적인 조사가 이루어진다. DSC 분석은 시료의 온도변화에 따른 흡열 및 발열을 측정하는 것으로 접착제의 경우 경화반응시 발생하는 반응열을 측정함으로써 경화반응의 진행정도를 알 수 있다.⁸⁻⁹⁾

경화제와 촉매제들의 종류에 따른 dynamic DSC 곡선으로부터 측정된 경화시작온도와 경화피크온도, 발열량을 Fig. 1에 나타내었다. 경화시작온도와 경화피크온도는 ADH를 첨가한 경우에 가장 높았고, MHPA를 첨가한 경우에 가장 낮은 것으로 나타났다. 촉매제보다는 경화제의 중

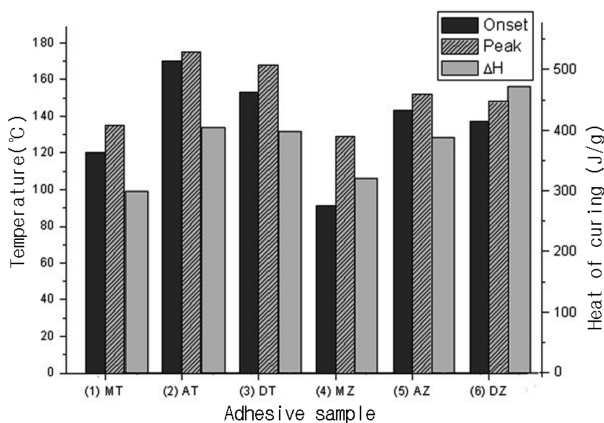


Fig. 1. Variations of cure temperatures and heat of reaction according to the combination of hardener and catalyst.

류가 경화시작온도 및 경화피크온도에 보다 큰 영향을 미치는 것은 경화제에 따른 경화기구의 차이에 기인한 것으로 생각된다.

대표적인 경화 후 물성인 유리전이온도(Tg)는 승온에 따라 열팽창계수, 열용량, 모듈러스 등이 불연속적으로 변화하는 온도로 접착제의 조성, 경화조건 등에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다.⁸⁻⁹⁾ Dynamic DSC 측정으로 인해 접착제가 경화된 상태에서 modulated DSC 방법으로 2차 스캔하여 측정된 경화물에 대한 Tg를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2의 Tg와 Fig. 1의 발열량을 비교하여 보면 접착제에 있어서 경화제와 촉매제에 따른 두 값의 거동이 비슷한 것을 볼 수 있다. 높은 Tg를 가진다는 것은 그만큼 화학결합이 강하고 화학구조가 안정함을 의미한다. 동일한 에폭시 레진을 사용하는 경우에 있어서 발열량이 많다는

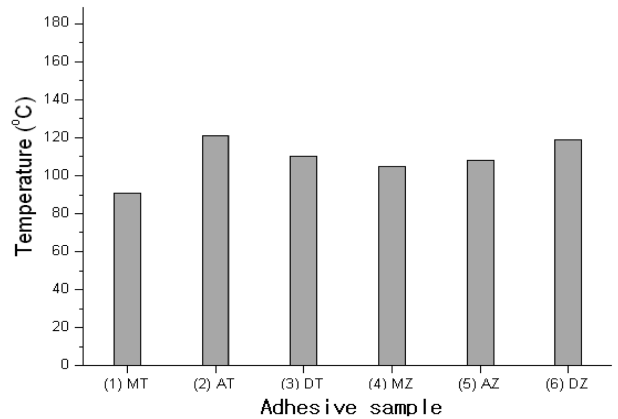


Fig. 2. Tg of the various epoxy adhesives measured by modulated DSC method.

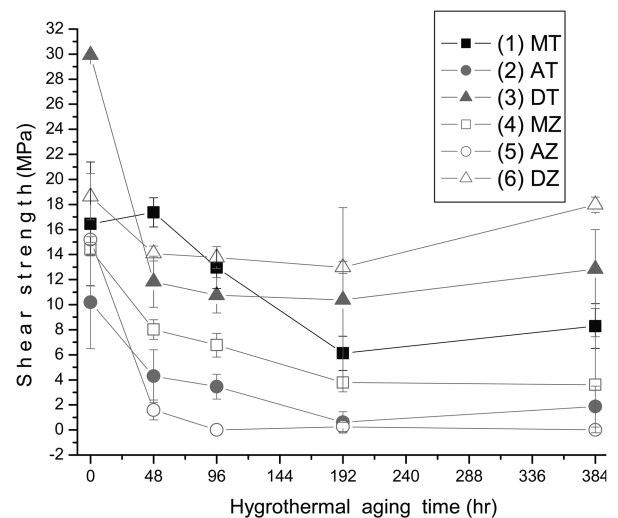


Fig. 3. Single-lap shear strength of the various epoxy adhesive joints.

것은 경화물이 에너지적으로 보다 안정함을 나타내는 것이며, Tg가 높은 것과 일치하는 결과이다. MHPA + TPP 조합의 에폭시 접착제의 경우에만 91°C의 비교적 낮은 Tg를 나타내었다. 다른 나머지 경화제와 촉매제의 조합은 100°C 이상의 Tg를 나타내었다.

3.2 접합부 기계적 특성 및 내구성

에폭시 경화제 및 촉매제에 따른 Cu-Cu 접착부에 대하여 경화 후 전단강도 및 121°C 100%R.H.의 고온고습 환경에서 노출시간에 따른 전단강도 값의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 접착제 종류 및 고온고습 시간에 따른 전단시험 후 파면의 광학사진은 Fig. 4에 나타내었다.

초기 및 고온고습 노출시간에 따른 전단강도에 있어서 경화제는 촉매제의 종류에 관계없이 DICY를 첨가한 경우가 MHPA, ADH를 첨가한 경우보다 높은 전단강도 값을 나타내었으며, ADH를 첨가한 경우에 가장 낮은 전단강도 값을 갖는 것을 알 수 있다.

특히 ADH의 경우 고온고습 환경에 노출됨에 따라 접합강도가 급격히 저하되는 것을 볼 수 있는데 Fig. 4의 (2)AT, (5)AZ에서 보면 다른 조성과 달리 표면에 검은색 물질이 나타나는 것을 볼 수 있다. 이러한 검은색 물질을 확인하기 위하여 SEM 과 EDS를 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서 보면 고온고습 환경에 노출된 파면에서는 초기 파면에 비해 Cu 원소의 피크가 현저히 증가된 것을 볼 수 있다. 이는 Fig. 4의 검은색 물질이 Cu 산화물임을 나타낸다. 이것으로 보아 ADH를 첨가한 경우 고온고습 환경에서 수분의 침투로 인해 Cu가 산화되면서 Cu 산화물의 취약계면층 형성으로 인해 접착강도가 크게 저하되었던 것으로 생각된다.

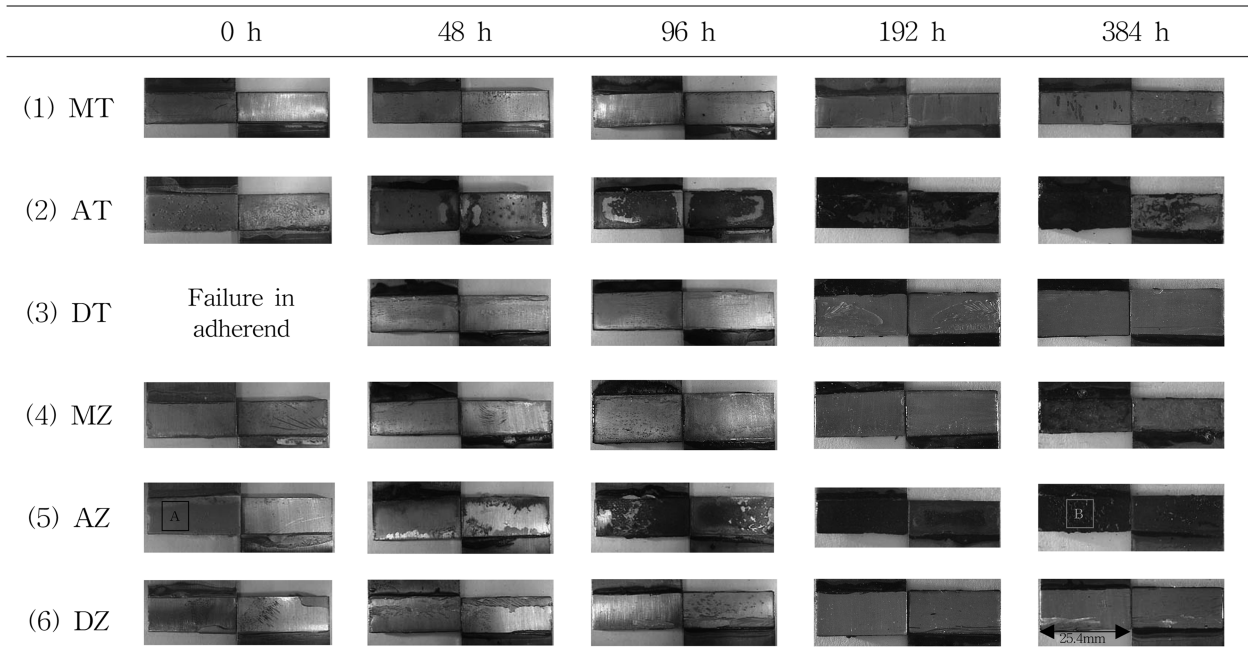


Fig. 4. Fracture surfaces of epoxy adhesive joints for the various hydrothermal aging time.

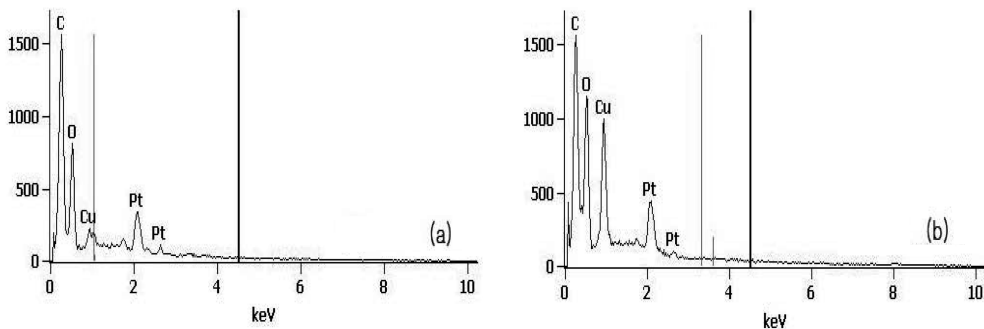


Fig. 5. EDS results of (a) point A (AZ, 0h) and (b) point B (AZ, 384h) in Fig.4.

경화제 DICY를 첨가한 경우에는 고온고습환경에서 노출시간에 따른 접착강도의 저하가 가장 적었으며, Fig. 4의 파면에서도 일정한 파괴모드를 유지함을 볼 수 있다. DICY의 경우 다른 경화제에 비해 Cu 접착시 높은 접착강도를 보이는 것으로 알려져 있는데 이는 DICY가 수분침투 및 Cu 산화물의 형성을 효과적으로 억제하는데 기인한 것으로 생각된다.¹⁰⁾

MHHPA를 첨가한 접착제의 경우에도 고온고습환경에서 노출시간에 따라 필릿(fillet) 부분의 열화로 보아 DICY와 ADH의 중간적인 특성을 갖는 것으로 생각된다. MHHPA와 2MZ-A를 첨가한 경우에 있어서 192 h 이후부터는 산화물 층이 형성됨에 따라 전단강도가 4MPa 이하로 저하됨을 알 수 있다.

Fig. 3에서 촉매제에 따른 초기 전단강도 및 고온고습 내구성을 비교하여 보면 ADH와 MHHPA의 경우 TPP가 2MZ-A에 비해 높은 접합강도를 유지하는 것을 볼 수 있다. 반면 DICY의 경우에는 2MZ-A가 TPP보다 초기 접합강도는 낮지만 고온고습 내구성에 있어서는 보다 우수한 것을 알 수 있다.

4. 결 론

다양한 경화제와 촉매제들을 첨가한 에폭시 접착제의 특성과 Cu-Cu 접합에 적용시 초기 전단강도 및 고온고습 내구성 시험을 통해 얻어진 결론은 다음과 같다.

1) 접착제의 경화시작온도 및 경화피크온도는 촉매제보다는 경화제의 종류에 의존하였으며, 경화 발열량이 많을수록 Tg가 높은 것을 알 수 있었다.

2) Cu-Cu 접합부의 고온고습 환경에 대한 내구성은 ADH를 경화제로 첨가한 경우에 가장 낮은 것으로 나타났다. 이는 ADH를 첨가한 경우 수분 침투 및 취약계면인 Cu 산화물 층에 기인한 것으로 알 수 있었다.

3) Cu-Cu 접착에 있어서 DICY 경화제는 가장 우수한 초기 접합강도 및 고온고습 내구성을 갖는 것으로 나타났다. MHHPA는 DICY와 ADH의 중간적인 특성을 갖는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 산업원천기술개발사업(과제번호 10035163)과 한국생산기술연구원의 연구지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. H. Yi, Polym. Sci. Technol., **11**(4), 443 (2000) (in Korean).
2. Structure adhesive. Google homepage. Retrieved July 26, 2009 from www.docstoc.com/docs.
3. K. T. Han, Polym. Sci. Technol., **6**(6), 568 (1995) (in Korean).
4. K. C. Hwang and J. H. Yoon, in Proceedings of 2005 spring conference of the Korean Society of Automotive Engineers (Ilsan, Gyeonggi-do, Korea, May 2005), p. 950 (in Korean).
5. Y. S. Choi, S. H. Lee, H. B. Lee, I. S. Jang, Y. K. Moon, Y. J. Cho, J. H. Kim and I. J. Kim, in Proceedings of 2006 spring annual meeting of the Korean Welding Society (Samcheok, Gangwon-do, Korea, May 2006), p. 74 (in Korean).
6. E. Petrie, Epoxy Adhesive Formulations, p.85-109, McGRAW-HILL, USA (2006).
7. K. E. Min, J. S. Lee, M. S. Kim, J. K. Kim, in Proceedings of Advances in Materials and Processing Technologies (Paris, France, October, 2010) p.294.
8. T. W. Tamulevich, V. E. Moore, The Significance of Glass Transition Temperature on Epoxy Resins for Fiber Optic Applications, p.2-3, Epoxy Technology, Inc., USA (1980). <http://www.epotek.com/SSCDocs/whitepapers/Tech%20Paper%2011.pdf>
9. J. Rieger, Polymer Test., **20**, 199 (2001).
10. S. Ebnesajjad, Adhesive Technology Handbook, p.137-139, William Andrew, USA (2008).